

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-260019

(43)Date of publication of application : 17.10.1989

(51)Int.Cl. D01F 9/12
// C30B 29/62

(21)Application number : 63-088113

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 12.04.1988

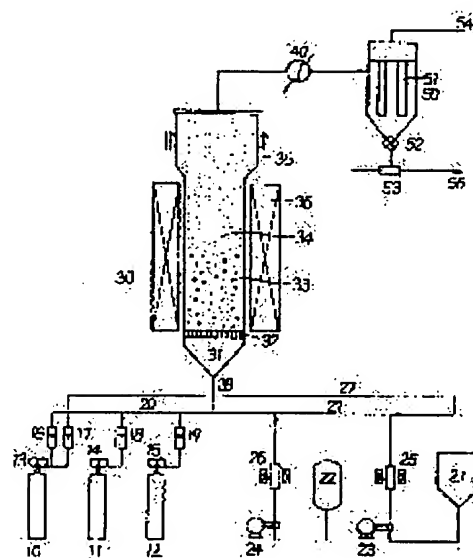
(72)Inventor : YAMADA YUICHI
FUKUYAMA YUKIO

(54) PRODUCTION OF VAPOR-GROWN CARBON FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance productivity and facilitate control of reaction, by forming carbon fibers under specific conditions using fine transition metal particles produced from an evaporated gas of a transition metal compound by thermal decomposition of the gas.

CONSTITUTION: A hydrocarbon source and (organic) transition metal compound from vaporizers 25 and 26 are joined in a gathering tube 27 and, together with hydrogen gas, are passed through an introduction pipe 28 and fed to a reactor 30. A heat flux from a heating part 36 of the reactor 30 is efficiently transmitted to the interior of the reactor by radiation heat transfer between mutual ceramic particles 33, which are fluidized by shearing force from gas streams. The produced vapor grown carbon fibers are then disintegrated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-260019

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)10月17日

D 01 F 9/12
// C 30 B 29/62

A-6791-4L
8518-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 気相成長炭素繊維の製造方法

⑯ 特 願 昭63-88113

⑰ 出 願 昭63(1988)4月12日

⑱ 発 明 者 山 田 裕 一 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内

⑲ 発 明 者 福 山 幸 男 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

㉑ 代 理 人 弁理士 寺 田 貴

明 細 書

1. 発明の名称

気相成長炭素繊維の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 気相法炭素繊維の製造方法において遷移金属化合物あるいは有機遷移金属化合物の蒸発ガスから熱分解によって生成される微小遷移金属粒子を触媒として使用し、かつ炭素繊維成長帯域の反応空間にセラミックス粒子を充填し、輻射伝熱媒体とするとともに、これらのセラミックス粒子を運動させつつ炭素繊維成長帯域で炭素繊維を生成することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法。

2. セラミックス粒子を運動させ、生成した炭素繊維を気流にて搬送できるよう解砕するための反応器が、流動床である請求項1記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

3. セラミックス粒子を運動させ、生成した炭素繊維を気流にて搬送できるよう解砕するための反応器が、移動床である請求項1記載の気相成長炭素

繊維の製造方法。

4. セラミックス粒子を運動させ、生成した炭素繊維を気流にて搬送できるよう解砕するための反応器が、転動床である請求項1記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、気相中で炭素繊維を製造する方法に関し、更に詳細には遷移金属化合物あるいは有機遷移金属化合物の蒸発ガスから、熱分解によって生成される微小遷移金属粒子を触媒として使用し、生産性を高めると同時に反応の制御を容易にし、かつ取り扱いのしやすい良質な気相成長炭素繊維の製造方法に関する。

[従来の技術]

炭素繊維は従来PAN(ポリアクリロニトリル)繊維、ピッチ繊維等をプレカーサとして紡糸、不融化、炭素化等の工程を経て製造され、軽量かつ高強度という特性によって複合材料として、航空宇宙産業、スポーツ・レジャー産業等での利用

が急速に進展している。現状より低価格で炭素繊維が生産できるようになれば、自動車産業、一般工業部品等の分野で広く使用されると期待されている。一方、気相成長による炭素繊維は不連続繊維であるが、遷移金属の微小粒子を触媒としてベンゼン、メタン等の炭化水素からの熱分解によって直接生成し、従来の炭素繊維に比較して大幅なコストダウンの可能性を持つとともに、優れた物理的、化学的特性を持つ素材であるとして注目を集めている。

[発明が解決しようとする問題点]

従来の気相成長による炭素繊維の製造法は反応空間における遷移金属触媒粒子の存在の仕方によって、基板を用いる基板シード法(特公開58-22571、特開昭57-117622)と、反応空間に直接触媒をフィードする空間シード法(特公開62-242)とに大別される。前者においては滞留時間を十分に取ることができ、数mm以上の直径に成長した繊維をうるることが容易であるが、基板を用いるために反応空間の利用効率が低く、工業化する

格まり合い、あるいはたがいに寄りあってかさ密度の極めて低い綿状の塊に成長するのが普通である。この綿状の生成物は大きさがまちまちであり、気流による搬送に対してはそれぞれ異なる抵抗を持つ。またこの綿状の生成物はしばしば反応管壁面から成長した繊維によって壁面に固着され、気流による搬送に対して大きな抵抗を持つ。これらの結果として、生成物の気流搬送に対する抵抗のばらつきによって滞留時間の制御が突然的に不可能となることにより、空間シード法のガス状の原料の連続フィード、生成物の気流による連続排出という工業生産状態極めて有利な特長が生かされず、また、反応の制御という面からも大きな障害となっており、反応器の形式上の新たな工夫が必要とされる。

(4) 上述の綿状の生成物は、更に後工程での輸送、貯蔵、樹脂との複合化等の際には取り扱いしにくく、解砕、解繊等の操作が必要となる。

基板シード法からの改良としては、基板を細片として反応帯域に充填し、空間の利用効率を高め

る上での難点となりがちである。後者は反応空間を三次元的に利用することにより利用効率を高めた優れた方法であるが、工業化という点では以下に示すようにまだ解決すべき問題点を有する。

(4) 気相成長の炭素繊維の生成には、キャリアガスの予熱、原料炭化水素の予熱および熱分解等に大量の熱量を必要とし外部から供給する必要があるが、空間シード法においては空間の利用効率が高まる反面、空間への熱量の供給密度も高まり、反応管壁面からの対流伝熱によっては多くの熱流束を期待することは出来ず、伝熱効率によって炭素繊維の生成量が支配されがちである。950~1300℃という気相成長温度領域では対流伝熱に比較して輻射伝熱ははるかに効率的であるが、炭素繊維の気相成長に使用される水素、アルゴン等のキャリアガスおよびベンゼン、メタン等の原料炭化水素ガスは、輻射に関して殆ど透明であり、壁面からの輻射による伝熱は期待できない。

(4) 生成した炭素繊維は反応空間内で確率的にランダムな方向に成長する結果として、交差し、

る方法が提案されている(特開昭59-223299)。この方法は空間の利用効率を高めると共に、基板シード法を連続化することが出来る優れた方法であるが、基板シード法であるがために原料の送入、生成物の排出に加えて、基板の送入、排出を必要とするものである。

以上から、この発明の目的は、上述の問題点を除去し、生産性を高めると同時に、反応の制御を容易とし、後工程で取り扱いのしやすい気相成長炭素繊維の連続製造方法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

本件発明者は上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、気相成長炭素繊維の製造方法において、遷移金属化合物あるいは有機遷移金属化合物の蒸発ガスから熱分解によって生成される微小遷移金属粒子を触媒として使用するに際して、炭素繊維成長帯域の反応空間にセラミックス粒子を充填し、これらのセラミックス粒子を流動床、移動床、転動床などの反応器形式によって運動させることにより、反応帯域の輻射伝熱性が向上する

とともに、生成した炭素繊維が容易に気流にて搬送、解砕できることを発見し、本件発明を完成するに至った。

すなわち、本件発明の要旨は気相法炭素繊維の製造方法において遷移金属化合物あるいは有機遷移金属化合物の蒸発ガスから熱分解によって生成される微小遷移金属粒子を触媒として使用し、かつ炭素繊維成長帯域の反応空間にセラミックス粒子を充填し、輻射伝熱媒体とするとともに、これらのセラミックス粒子を運動させつつ炭素繊維成長帯域で炭素繊維を生成することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法にある。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の反応温度は一般的には 950～1300℃の範囲で選ばれる。炭素供給源としての炭化水素はベンゼン、トルエン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、ブテン等の、有機環式化合物、有機鎖式化合物が用いられ、これらは飽和であっても不飽和であっても良い。炭化水素化合物以外に窒素、酸素、弗素、塩素、硫黄、

塩素、臭素等の元素を含むヘテロ化合物であっても良い。特にチオフェン、ベンゾチオフェン等の硫黄を含むヘテロ化合物の使用は、収率面で好適であり、アルデヒド、アルコール等の酸素を含むヘテロ化合物の使用は、媒状物質の発生を抑制する上で好適である。また、以上の化合物の二種以上の混合物を使用することも可能である。

キャリアガスには水素が用いられるが、これにアルゴン、ヘリウム等の希ガス、窒素等の不活性ガスを一部混合しても良い。混合の場合は水素が50容積%以上とすることが望ましい。

微小遷移金属粒子触媒のプレカーサ（前駆体）としての遷移金属化合物あるいは有機遷移金属化合物としては、ヴァナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニオブ、パラジウム等の遷移金属特に周期律表Ⅷ族に属する遷移金属を含む化合物であって、かつ蒸気圧を持ちガス化させることが可能なもの、あるいは

は適当な溶媒に溶解させることが可能なものである。遷移金属化合物の代表的な例としては、硝酸鉄、硫酸第一鉄等がある。有機遷移金属化合物の代表的な例としては、アルキル金属、 π 電子結合が関与する錯体としてフェロセン等のメタロセン、鉄カルボニル等のカルボニル化合物等がある。また、これらの化合物の混合物の使用も可能である。これらの微小遷移金属粒子触媒のプレカーサ（前駆体）としての遷移金属化合物あるいは有機遷移金属化合物は炭素供給源としての炭化水素に溶解させて反応帯域に供給されるか、または別途適当な溶媒に溶解させあるいは蒸発させたガスとして単独もしくはキャリアガスとともに、炭素供給源としての炭化水素と分離して反応帯域に供給される。

本発明において、炭素繊維成長帯域の反応空間にセラミックス粒子を充填する。そしてこのセラミックス粒子は反応帯域での輻射伝熱効果の向上および生成した炭素繊維を容易に気流にて搬送、解砕するために運動していることが必要である。

反応空間に充填したセラミックス粒子を運動させる方法としては、ガスの流れからの剪断力により流動させるいわゆる流動床方式、あるいは移動床方式を取ることが出来る。流動床方式ではセラミックス粒子は反応帯域に留まるのに対し、移動床方式ではセラミックス粒子は反応帯域からガスの流れにより運び出される。ガスとしてはキャリアガスおよび原料炭化水素ガスの流れを利用できる。さらに、流れからの剪断力によらずにセラミックス粒子に運動を与える方式としては、反応器壁面からの機械的摩擦力による転動床方式が考えられる。この方式の代表的な例としてはロータリイキルンがある。

用いられるセラミックス粒子としては特に制限されるものではないが輻射伝熱媒体としてムライト、アルミナ、ジルコニア等が好ましい。形状は任意であるが、流動あるいは転動運動によって相互に接触するため、摩擦しないように丸みのある形状であることが望ましい。セラミックス粒子の寸法としては、気流により流動させる場合には、

いわゆる流動床としての流動可能な大きさが上限となり、生成物との容易な分離を可能とする大きさが下限となる。具体的には、ストークス径で $10 \sim 0.01 \text{ mm}$ 、より好ましくは $5 \sim 0.05 \text{ mm}$ が望ましい。転動等により運動させる場合には、運動可能な大きさからの上限はなく、生成物との容易な分離を可能とする大きさが下限となる。具体的には、代表径で $100 \sim 0.01 \text{ mm}$ 、より好ましくは $10 \sim 0.05 \text{ mm}$ が望ましい。

本発明によれば、炭素繊維成長領域の反応空間にセラミックス粒子を充填し、輻射伝熱媒体とすることにより、 $950 \sim 1300^\circ\text{C}$ という気相成長温度領域では対流伝熱に比較してはるかに効率的である輻射伝熱を、極めて有効に利用することができる。充填物により高温域での伝熱効果が飛躍的に増大することは越後らによって研究され報告されている(R. Echigo, S. Hasegawa and H. Tamahiro, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 15, pp. 2595-2810 (1972)ほか)。さらに、これらのセラミックス粒子を流動または運動させ、

生成した炭素繊維を容易に気流にて搬送できるよう解砕することにより、反応生成物である炭素繊維を安定に排出させ、かつ後工程において輸送、貯蔵、樹脂との複合化等の際に取り扱い易い形とすることができる。

以下に本発明の実施態様に付き図面を参照しながらより詳細に説明するが、本発明はこれらの図面に限定されるものではない。

まず、本発明による気相成長炭素繊維の製造に使用される装置の典型的な例について、第1図、第2図に示す。

第1図は反応空間内に充填したセラミックス粒子をガスの流れによる剪断力で流動させる流動床方式を示したものである。第1図において、10, 11, 12はガスのポンプであり、それぞれ水素ガス、硫化水素ガス、二酸化炭素ガス等が充填されている。水素ガスはキャリアガスとして、硫化水素ガス、二酸化炭素ガスは気相成長炭素繊維の形態、構造の制御のために使用される。炭化水素源として、メタンガス等のガス状の原料を使用するとき

には、さらにこのためのガスポンプが必要となる。本図においては後に示すように、液状の炭化水素源を使用する場合を例に取って、説明する。これらのガスは、圧力調整器13, 14, 15等により適当な圧力に調整されたのち、流量計16, 18, 19等により流量を調整されて、集合管20、導入管28を経て、反応器30に供給される。ベンゼンのような液状の炭化水素源は、容器21に保持され、定量ポンプ23により計量、昇圧され、気化器25によりガス化されて集合管28に合流する。液状の微小遷移金属粒子触媒のプレカーサ（前駆体）としての遷移金属化合物あるいは有機遷移金属化合物、またはそれらをベンゼン等の溶媒に溶解させて液状としたものは、容器22に保持され、定量ポンプ24により計量、昇圧され、気化器26によりガス化されて集合管27に合流する。集合管27に合流後、ガス化した炭化水素、触媒プレカーサ等は、水素ガスポンプ10より圧力調整器13、流量計17を経て接続される27からの水素ガスとともに導入管28を経て、反応器30に供給される。本図においては、キャリ

アガス、気相成長炭素繊維の形態、構造の制御のために使用される硫化水素ガス、二酸化炭素ガス等のガス、気化した炭化水素のガス、気化した触媒プレカーサ等のガスを集合して反応器に供給する方式を例として説明するが、本発明に関わる方法はこれに限定されるものではなく、各々を個別に反応器に供給する方法も可能である。また、触媒プレカーサとしてフェロセンのように昇華性のものは、溶媒に溶解させることなく、直接昇華によりガス化したのち反応器に供給する方法も可能である。さらに液状の原料、触媒プレカーサその他を直接反応器に送り、反応器内部で蒸発させることも可能である。30は流動床式の反応器であり、本体のほか、導入部31、分散板32、加熱部36、鎮静部35等により構成されている。33はセラミックス粒子であり、加熱部36からの熱流束を、粒子相互間の輻射伝熱により、反応器内部に効率よく伝えるとともに、ガス流からの剪断力により流動し、生成した気相成長炭素繊維を解砕する。34は生成し解砕された気相成長炭素繊維であり、ガス流に

より同伴されて鎮静部35において、微細なセラミックス粒子と完全に分離され、反応器を出る。反応器30を出た気相成長炭素繊維およびガスは、冷却器40を経て捕集器50においてフィルター51等によりガス54と分離され、排出装置52、輸送装置53等によって次工程56に送られる。

第2図は、運動する反応器壁面からの機械的摩擦力により、充填したセラミックス粒子を転動させる方式の一例として、ロータリイキルン方式を示したものである。本図においては、キャリアガス、気相成長炭素繊維の形態、構造の制御のために使用される硫化水素ガス、二酸化炭素ガス等のガス、炭化水素、触媒プレカーサ等の供給部分は省略して記載されているが、第1図と同様の方式を適用することができる。130はロータリイキルン方式の反応器であり、本体のほか、導入部131、加熱部138、本体を支え回転運動を与える装置138、139、ロータリイジョイント132等から構成されている。133はセラミックス粒子であり、加熱部138からの熱流束を、粒子相互間の幅

射伝熱により、反応器内部に効率よく伝えるときともに、回転運動をする反応器壁面からの機械的摩擦力により転動し、生成した気相成長炭素繊維を解砕する。134は生成し解砕された気相成長炭素繊維であり、ガス流により同伴されて反応器を出る。反応器130を出た気相成長炭素繊維およびガスは、冷却器40を経て捕集器50においてフィルター51等によりガス54と分離され、排出装置52、輸送装置53等によって次工程56に送られる。

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

[実施例 1～3]

第1図に示す装置において、ポンベ10に水素ガス、ポンベ11に二硫化水素ガス、ポンベ12に二酸化炭素ガス、容器21にベンゼン、容器22に鉄カルボニルをいれ、表1に示す流量条件で反応器30に供給した。反応器本体は、直径200mmのムライト管で構成されている。セラミックス粒子として、平均径500μmのムライト粒子を充填した。加熱部36としては、電気炉を使用し、反応器均熱帯の温

度が1050℃となるように調節した。各流量条件に対する均熱帯の長さを表1に示す。また、各流量条件に対するセラミックス粒子の流動層高を表1に示す。流動層高の増加とともに、均熱帯の長さが増加していることが分かる。さらに、流動層高中の空隙体積に対する平均滞留時間を表1に示す。捕集器50において捕集された生成気相成長炭素繊維は、綿状とならず気流搬送可能な状態のものであり、走査形電子顕微鏡(SEM)による観察結果からも、塊状物質の混入が殆どみられず、径および長さの揃った均一性の高いものであった。SEM写真上の100本の繊維の計測値から求めた、平均径および平均長さを表1に示す。

[比較例 1～3]

実施例1～3に示す装置において、セラミックス粒子を充填せずに、反応器均熱帯の温度を1050℃として、表1に示す流量条件にて実験を行った。各流量条件に対する均熱帯の長さを表1に示す。均熱帯の長さはセラミックス粒子が充填されている場合に比べて、はるかに短いか、あるいは流量

が多い比較例3の場合のように、設定した温度まで、炭素繊維成長帯域の反応空間の温度が上昇し得ていない場合もあることが分かる。生成物の一部は捕集器50に到達しているが、大部分は反応器中に綿状の堆積物となって残留し、機械的にかき出してやる必要があった。生成物は全体として、塊状物質の混入が多く径および長さの揃いなかったのであった。

[実施例 4～5]

第2図に示す装置において、第1図に相当するポンベ10に水素ガス、ポンベ11に二硫化水素ガス、ポンベ12に二酸化炭素ガス、容器21にベンゼン、容器22に鉄カルボニルをいれ、表2に示す流量条件で反応器130に供給した。反応器本体は、直径200mmのムライト管で構成されている。セラミックス粒子として、平均径5mmのムライト粒子を充填率20%に充填した。加熱部136としては、電気炉を使用し、反応器均熱帯の温度が1050℃となるように調節した。反応管は毎分10回転の速度で回転させた。各流量条件に対する均熱帯の長さを表

2に示す。この方式の場合には流量条件によらず、均熱帯の長さは一定していることが分かる。均熱帯中の空隙体積に対する平均滞留時間を表2に示す。捕集器50において捕集された生成気相成長炭素繊維は、綿状とならず気流搬送可能な状態のものであり、走査形電子顕微鏡 (SEM) による観察結果からも、線状物質の混入が殆どみられず、径および長さの揃った均一性の高いものであった。SEM写真上の100本の繊維の計測値から求めた、平均径および平均長さを表2に示す。

(以下余白)

表 1

| | 実施例 | | | 比較例 | | |
|--------------------|------|------|------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 水素総流量 (l/min) | 70 | 100 | 150 | 70 | 100 | 150 |
| 二硫化水素流量 (") | 0.1 | 0.15 | 0.21 | 0.1 | 0.15 | 0.21 |
| 二酸化炭素流量 (") | 0.35 | 0.5 | 0.75 | 0.35 | 0.5 | 0.75 |
| ベンゼン流量 (g/min) | 31.3 | 44.3 | 66.5 | 31.3 | 44.3 | 66.5 |
| 総収率 (%) | 62 | 57 | 53 | 30 | 15 | 10 |
| 流動層高さ (mm) | 450 | 530 | 650 | - | - | - |
| 均熱帯の長さ (mm) | 400 | 480 | 600 | 300 | 200 | 0 |
| 平均滞留時間 (sec) | 1.22 | 1.16 | 1.10 | 1.7 | 0.8 | 0 |
| 平均径 (μ) | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.1-10 | 0.1-10 | 0.1-10 |
| 平均長さ (μ) | 200 | 160 | 100 | 5-100 | 5-100 | 5-100 |

表 2

| | 実施例 | |
|--------------------|------|------|
| | 4 | 5 |
| 水素総流量 (l/min) | 50 | 70 |
| 二硫化水素流量 (") | 0.07 | 0.1 |
| 二酸化炭素流量 (") | 0.25 | 0.35 |
| ベンゼン流量 (g/min) | 22.4 | 31.3 |
| 総収率 (%) | 63 | 58 |
| 均熱帯の長さ (mm) | 500 | 500 |
| 平均滞留時間 (sec) | 1.55 | 1.11 |
| 平均径 (μ) | 0.8 | 0.6 |
| 平均長さ (μ) | 150 | 130 |

[発明の効果]

本発明によれば、対流伝熱に支配されることなく、広い反応空間を取ることができ、装置規模の拡大に好適であって、気相成長炭素繊維の工業的生産を可能とする反応器形式が得られる。また、この反応器形式により、完全混合槽としての制御された滞留時間の分布を得ることができ、制御された形態、構造を持つ気相成長炭素繊維を高収率かつ安価に生産することが可能となった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は反応空間内に充填したセラミックス粒子をガスの流れによる剪断力で流動させる流動床方式を示したフロー図である。第2図は、運動する反応器壁面からの機械的摩擦力により、充填したセラミックス粒子を転動させる方式の一例として、ロータリイキルン方式を示したフロー図である。

10, 11, 12... ガスボンベ

13, 14, 15... 圧力調整器

16, 17, 18, 19... 流量計

21, 22... 容器

23, 24... 定量ポンプ

25, 26... 気化器

20, 27... 集合管

28... 導入管

30... 流動床方式反応器

31... 導入部

32... 分散板

33... セラミックス粒子

35... 傾斜部

36... 加熱部

40... 冷却器

50... 捕集装置

51... フィルター

52... 排出装置

130... ロータリイキルン方式の反応器

131…導入部

132…ロータリジョイント

133…セラミックス粒子

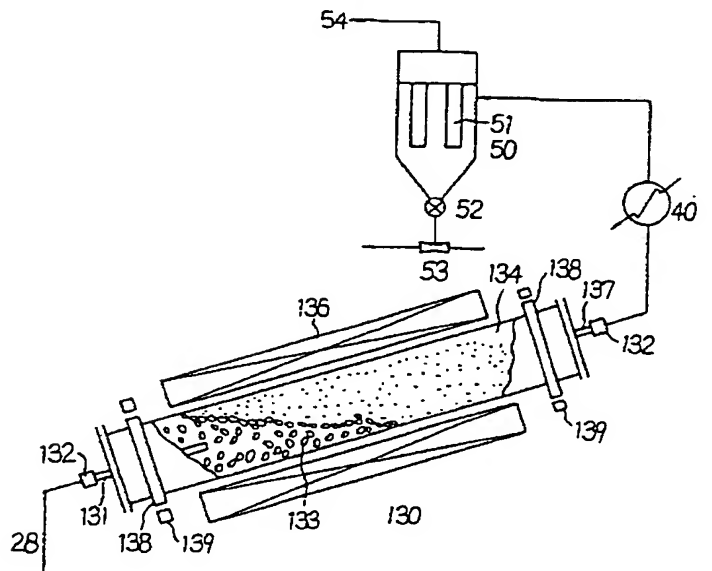
136…加熱部

138, 139…本体を支え回転運動を与える装置

特許出願人 昭和電気株式会社

代理人 井理士 寺田 寛

第2図



第1図

